

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 11 月 3 日 (03.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/102921 A1(51) 国際特許分類⁷: C01B 21/082, C04B 35/599 //
C09K 11/08, 11/59, 11/64, 11/79, 11/80

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008313

(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 22 日 (22.04.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-129133 2004 年 4 月 26 日 (26.04.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 広崎 尚登 (HI-ROSAKI, Naoto) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市

千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 末廣 隆之 (SUEHIRO, Takayuki) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 森竹 義昭, 外 (MORITAKE, Yoshiaki et al.); 〒1030027 東京都中央区日本橋 3 丁目 2 番 1 1 号 北八重洲ビル 3 階 東京知財事務所 Tokyo (JP).

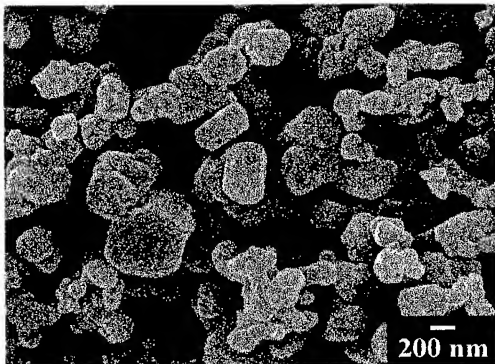
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: OXYNITRIDE POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 酸窒化物粉末およびその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an oxynitride powder (such as a Ca-containing α sialon powder) wherein a precursor compound containing at least M, Si Al and O elements (with M being one element or a mixture of two or more elements selected from the group consisting of Li, Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) is heated in a reducing-nitriding atmosphere, thereby reducing the oxygen content of the precursor compound while increasing nitrogen content thereof. Also disclosed is an oxynitride powder obtained by such a method. By this method, there can be obtained an oxynitride powder mainly containing a fine α sialon powder which is preferably used for phosphors and free from coloring caused by inclusion of impurities.

(57) 要約:

M、Si、Al、Oの元素 (但し、MはLi、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種又は2種以上の混合物) を少なくとも含む前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させる酸窒化物粉末 (例えばCa含有 α サイアロン粉末) の製造方法及び該製造方法により得られる酸窒化物粉末を提供する。本発明の方法により、蛍光体用途に適した、不純物混入による着色のない微細な α サイアロン粉末を主体とする酸窒化物粉末を得ることができる。



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

酸窒化物粉末およびその製造方法

技術分野

本発明は、酸窒化物粉末とその製造に関する。さらに詳細には、蛍光体用途に適した、不純物混入による着色がなく、微細な α サイアロンを主体とする酸窒化物粉末とその製造に関する。

背景技術

α サイアロンは一般式、 $M_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$ で示される化合物であり、 α 型の窒化ケイ素結晶にAlとOが置換型固溶すると同時に、金属元素Mが侵入型固溶したものである。

xとmとnは固溶量（組成）を決めるパラメータであり、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 < m \leq 6$ 、 $0 \leq n \leq 3$ の範囲の値をとる。

α サイアロンを形成する金属元素Mとしては、Li、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが知られている。 α サイアロン焼結体は、耐熱性や耐食性に優れるため、切削工具や耐熱機械部品に使用されている。

また、最近では、Euなどの光学活性な金属を α サイアロン格子中に固溶させることによって、紫外線や青色光で励起されて可視光を発光する蛍光体（特許文献1参照）としての用途が期待されている。

α サイアロンの製造方法としては、窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、M金属の酸化物の混合粉末を成型して $1700 \sim 1800^\circ\text{C}$ に加熱して焼結体の固形物を得る反応焼結法が一般的である。また、粉末状の α サイアロンの合成方法としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、M金属の酸化物にカーボン粉末を添加したものを窒素気流中で $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ に加熱して粉末を得る炭素還元窒化法（特許文献2参照）が知られている。

しかしながら、反応焼結法で得られるのは緻密な焼結体であり、微細な粉体は得られない。また、炭素還元窒化法では粒径 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の微細な α サイアロン粉体を得られるものの、添加したカーボンが最終生成物に残るため着色

を引き起こし、光学用途には適さない。

α サイアロン以外の高純度窒化物粉末の合成法としては、酸化アルミニウム粉末をアンモニア及び炭化水素の混合ガス中で還元窒化して窒化アルミニウム粉末を得る方法（特許文献 3 参照）が知られている。

さらに、酸化ケイ素粉末をアンモニア及び炭化水素の混合ガス中で還元窒化して窒化ケイ素粉末を得る方法（特許文献 4 参照）が報告されている。

しかし、 α サイアロンに関しては、高純度、微細、不純物が少ない粉末の合成法は確立していなかった。

参照文献

特許文献 1 ; 特開 2002-363554 号公報

特許文献 2 ; 特許公報平 4-60050 号公報

特許文献 3 ; 特開 2002-97006 号公報

特許文献 4 ; 特公平 7-91043 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

本発明は、蛍光体用途に適した、不純物混入による着色のない微細な α サイアロン粉末を主体とする酸窒化物粉末を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明者らは、かかる状況下、サイアロンを構成する元素を含む前駆体化合物に対して、還元窒化雰囲気中のガスを反応させる手法について鋭意研究を重ねた結果、特定の前駆体組成を有するものは、焼成反応により α サイアロン粉末となることを知見し、さらにこの知見を研究した結果、以下 (1) ~ (20) に記載する構成を講ずることによって、微細で光学特性に影響を及ぼす炭素不純物が少ない粉末が得られることを知見したものである。

本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。その構成は、以下 (1) から (20) に記載のとおりである。

(1) M、Si、Al、O の元素（ただし、M は Li、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、

Y b、L uから選ばれる1種または2種以上の混合物)を少なくとも含む前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることを特徴とする酸窒化物粉末の製造方法。

(2) 前駆体化合物中に窒素(N)を含むことを特徴とする前記(1)項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(3) 前記(1)項または(2)項に記載の前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることにより、

$M_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$ ($0 < x \leq 2$ 、 $0 < m \leq 6$ 、 $0 \leq n \leq 3$)で表される α サイアロンを生成させることを特徴とする酸窒化物粉末の製造方法。

(4) 前駆体化合物が、加熱により二酸化ケイ素、酸窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素となる化合物(化合物SiX)と、加熱によりMの酸化物、酸窒化物あるいは窒化物となる化合物(化合物MX)と、加熱により酸化アルミニウム、酸窒化アルミニウムあるいは窒化アルミニウムとなる化合物(化合物AlX)の混合物であることを特徴とする前記(1)項ないし(3)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(5) SiXが二酸化ケイ素(SiO_2)、酸窒化ケイ素(Si_2N_2O)、窒化ケイ素(Si_3N_4)から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする前記(4)項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(6) MXが、Mの酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする前記(4)項ないし(5)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(7) AlXが、アルミニウムの酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする前記(4)項ないし(6)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(8) MX粒子およびAlX粒子の平均粒径がSiX粒子の平均粒径より小さいことを特徴とする前記(4)項ないし(7)項のいずれか1項に記載の酸窒

化物粉末の製造方法。(9) S i Xの平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(4)項ないし(7)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(10) MXおよびA l XがS i Xの表面に付着してなることを特徴とする前記(4)項ないし(9)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(11) 前駆体化合物が、MXとA l Xとを溶剤に溶解させた溶液中にS i X粒子を分散させた後に、乾燥、脱溶剤して得られる、S i X粒子表面にMとA lの化合物が付着した形態の混合物であることを特徴とする前記(4)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(12) 前駆体化合物が、MXとA l Xとを溶解させた水溶液にS i Xを分散させた後にクエン酸を加え、乾燥、脱水して得られる、複合クエン酸塩であることを特徴とする前記(4)項から(11)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(13) 前駆体化合物が、MXとA l Xとを溶解させた水溶液にS i Xを分散させた後にクエン酸を加え、乾燥、脱水して得られる、複合クエン酸塩に加熱処理を施してクエン酸を分解除去した化合物であることを特徴とする前記(4)項から(12)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(14) 還元窒化雰囲気になくともアンモニアガスを含むことを特徴とする前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(15) 還元窒化雰囲気がアンモニアと炭化水素ガスの混合ガス雰囲気であることを特徴とする前記(1)項ないし(14)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。(16) 炭化水素ガスがメタンまたはプロパンガスであることを特徴とする前記(15)項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(17) Mが少なくともC aを含むことを特徴とする前記(1)項ないし(16)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(18) Mが少なくともE uを含むことを特徴とする前記(1)項ないし(17)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(19) 前駆体化合物に、カルシウム、カリウム、アルミニウムから選ばれる元素のフッ化物、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩の1種または2種以上の反応促進剤を添加した後に還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることにより、
 $M_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$ ($0 < x \leq 2$, $0 < m \leq 6$, $0 \leq n \leq 3$) で表される α サイアロンを生成させることを特徴とする前記(1)項ないし(18)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(20) 前記(1)項ないし(19)項のいずれか1項に記載方法により製造された $Ca_{x_1} Eu_{x_2} Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$ の組成で示される α サイアロン粉末であり、

$$0.4 \leq x_1 \leq 1.5$$

$$0.01 \leq x_2 \leq 0.4$$

$$0.8 \leq m \leq 3$$

$$0 \leq n \leq 2$$

の条件を全て満たすことを特徴とする酸窒化物粉末。

図面の簡単な説明

図1は、Ca含有 α サイアロン(実施例1)前駆体のSEMを示す図である。

図2は、Ca含有 α サイアロン(実施例1)合成物のX線回折パターンを示す図である。

図3は、Ca含有 α サイアロン(実施例1)合成物のSEMを示す図である。

図4は、Eu含有酸窒化物(実施例3)の励起・発光スペクトルを示す図である。

図5は、Eu含有酸窒化物(実施例4)の励起・発光スペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を以下実施例及び図面に基づいてについて詳しく説明する。

本発明では、前駆体化合物として、M、Si、Al、Oの元素(ただし、MはLi、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の混合物)を少なくとも含むものを使用する。

また、必要に応じて、これらの元素に加えて窒素(N)を含む物を使用する

ことができる。前駆体を構成する元素のうち、M、Si、Alの大部分は焼成中に揮散することなく反応物中に残留する。

一方、Oの一部は焼成中に雰囲気ガスと反応して反応物の外に取り除かれ、代わりに反応ガスからNが反応物中に導入される。このようにして、前駆体化合物からM-Si-Al-O-Nからなる α サイアロン組成の酸窒化物が合成される。

前駆体化合物としては、加熱により二酸化ケイ素、酸窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素となる化合物（化合物SiX）と、加熱によりMの酸化物、酸窒化物あるいは窒化物となる化合物（化合物MX）と、加熱により酸化アルミニウム、酸窒化アルミニウムあるいは窒化アルミニウムとなる化合物（化合物AlX）の混合物を用いることができる。

加熱により二酸化ケイ素になる化合物とは、空気中や酸素を含む雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときに二酸化ケイ素になる化合物であり、加熱により酸窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素になる化合物とは、窒素やアンモニアなどのガスを構成する分子中に窒素元素を含むガスの雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときに酸窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素になる化合物である。

SiXとしては、二酸化ケイ素（ SiO_2 ：シリカガラス、シリカゾル、シリカゲル、結晶質シリカ）、酸窒化ケイ素（ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ）、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ： α 型結晶、 β 型結晶、アモルファス）などを挙げることができる。

加熱によりMの酸化物となる化合物とは、空気中や酸素を含む雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときにMの酸化物になる化合物であり、加熱によりMの酸窒化物あるいは窒化物になる化合物とは、窒素やアンモニアなどのガスを構成する分子中に窒素元素を含むガスの雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときにMの酸窒化物あるいは窒化物になる化合物である。

MXとしては、Mの酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、有機酸塩、クエン酸塩などを挙げることができる。

加熱により酸化アルミニウムになる化合物とは、空気中や酸素を含む雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときに酸化アルミニウムになる化合物であり、加熱により酸窒化アルミニウムあるいは窒化アルミニウムとなる化合物と

は、窒素やアンモニアなどのガスを構成する分子中に窒素元素を含むガスの雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときに酸窒化アルミニウムあるいは窒化アルミニウムになる化合物である。

A l Xとしては、A l の酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、有機酸塩、クエン酸塩などを挙げることができる。

前駆体中のM、S i、A l の元素の割合は、還元窒化後に、

$M_x S i_{12-(m+n)} A l_{m+n} O_n N_{16-n}$ ($0 < x \leq 2$) となるように、M、S i、A l の比を決めるのがよい。OとNの比は最終製品の割合よりもOが多い組成とするのがよい。

このようにして決められた組成の前駆体を焼成するにあたり、焼成反応の時間により制御してO/N比が所定の値となったところで反応を終了させることにより、所定の組成の α サイアロンを得ることができる。

特に微細な粉末を得たい場合は、次の方法によるのがよい。S i Xの平均粒径が $2 \mu m$ 以下のものを用いて、MX粒子およびA l X粒子の平均粒径をS i X粒子の平均粒径より小さくし、さらに好ましくは、MXおよびA l XがS i Xの表面に付着してなる形態を持つ前駆体を用いるのがよい。

このような形態の前駆体を出発とすると、加熱中にS i X表面でMXとA l Xが反応して、比較的低温で効率よく α サイアロンが形成されることにより、S i Xの大きさに近い微細な α サイアロンを合成することができる。

この手法では、S i Xとしては、反応性と微細な粉末が得られることから、特に、二酸化ケイ素と窒化ケイ素が出発原料として優れている。

このような形態の前駆体を得る方法は特に規定しないが、次の方法によれば効率よく付着形態を制御した前駆体を得られる。

Mを含む化合物とアルミニウムを含む化合物とを溶剤に溶解させた溶液中にS i X粒子（好ましくは二酸化ケイ素または窒化ケイ素粒子）を分散させた後に、乾燥、脱溶剤することにより、S i X粒子表面にMとA l の塩が付着した形態の前駆体化合物が得られる。

この工程の一手法として、MXとAlXを水溶液としたものにSiXを均一に分散させ攪拌しながらクエン酸を添加してSiX粒子の表面にMXとAlXのクエン酸塩を付着させた後に乾燥、脱水して得た複合クエン酸塩の前駆体化合物を焼成して合成する手法を挙げることができる。

ここで用いるMXとしては、Mの硝酸塩や塩化物を、AlXとしては、アルミニウムの硝酸塩や塩化物を挙げることができる。

別の手法として、MXとAlXを水または溶剤に溶解させ、これにSiXを均一に分散させた後に、噴霧乾燥して得たSiX粒子表面にMXとAlXが付着した前駆体化合物を焼成する手法を挙げることができる。

本発明では、前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることにより、 $M_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$ ($0 < x \leq 2$) で表される α サイアロンを生成させる還元窒化処理が行われる。

還元窒化処理に用いられる雰囲気ガスは、アンモニアガスまたはアンモニアガスと炭化水素ガスの混合ガスが適している。また必要に応じて、窒素ガスやアルゴンガスなどとの混合ガスとすることができる。

アンモニアガスを用いた場合は、アンモニア中の水素が前駆体中の酸素を除去し、アンモニア中の窒素が替わりに前駆体に取り込まれる。アンモニアガスと炭化水素ガスの混合ガスを用いた場合は、炭化水素ガスと前駆体中の酸素が反応して H_2O や CO として取り除かれ、アンモニア中の窒素が替わりに前駆体に取り込まれる。

炭化水素ガスとしては、反応条件で気体であることが必要であり、メタン、プロパンやLNGなどの短鎖の炭化水素ガスが用いられる。

混合ガス中のアンモニアに対する炭化水素の割合は、3容積%以下が望ましい。3容積%を超えると焼成中に炭素が析出して粉体中に残留する。最適なガスの流速は反応容器によって異なるが、0.01～0.1m/秒が適当な値である。

反応温度は、1300℃～1800℃、望ましくは1400℃～1600℃

である。この温度範囲内で、低温で焼成すると微細な粉末が得られ、高温で焼成するとやや粒径が大きい結晶性が良い粉末が得られる。反応時間は原料粉末の組成や種類によって異なるが、ガス還元窒化による酸素量減少と窒素量増加が α サイアロンの理論値となったところで終了するのが良い。典型的な反応時間は0.5～5時間である。

本発明では必要に応じて、ガス還元窒化反応を促進するために、前駆体化合物に、カルシウム、カリウム、アルミニウムから選ばれる元素のフッ化物、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩の1種または2種以上の反応促進剤を添加した後に還元窒化雰囲気中で加熱処理を施すことができる。

これらの反応促進剤は高温で液相を生成して拡散が活発になるため反応が効率よく進む。また、粒成長も促進されるため、特に大きな粒径の粉末を製造する場合はこれらの反応促進剤を添加すると良い。

上記の反応促進剤のなかでも、フッ化カルシウム (CaF_2)、塩化カルシウム (CaCl_2)、フッ化アルミニウム (AlF_3)、塩化アルミニウム (AlCl_3) が効果が大きい。

反応促進剤の添加割合は、前駆体化合物100gに対して0.5gから20gの範囲がよい。0.5gより少ないと反応促進効果が少なく、20gより多いと他の組成物ができるため好ましくない。

また、必要に応じて反応後に、反応促進剤を溶解する溶剤（水、有機溶剤、酸）で処理することができる。なかでもフッ化水素酸、硫酸、塩酸、硝酸の1種または2種以上の混合物の水溶液は反応促進剤の除去効果が高い。

本発明では α サイアロンの組成を特に規定しないが、 $\text{Ca}-\alpha$ サイアロンを母体結晶として光学活性な希土類元素（Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybなど）を付活した蛍光体を合成する場合は、MXに少なくともCaと付活元素を含む組成を使うことができる。特に、MXにCaとEuを含むものは、高い輝度の蛍光体となる。

上記に記載された方法により製造された α サイアロン粉末のなかでも、 $\text{Ca}_{x_1}\text{Eu}_{x_2}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ の組成で示され、 $0.4 \leq x_1 \leq 1.5$ 、 $0.01 \leq x_2 \leq 0.4$ 、 $0.8 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 2$ の条件を全て満たす組成

の粉末は黄色を発光する蛍光体となる。

この組成の α サイアロン粉末では、2価のEuイオンが発光中心となって紫外線あるいは青色の可視光を吸収して黄色の発光を示す。これは、青色LEDと組み合わせた白色LED照明器具に適した蛍光体である。

実施例

次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例によって限定されない。

実施例 1 :

$m=1.6$ 、 $n=0.8$ で表されるCa添加 α サイアロン組成式 $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{2.4}\text{O}_{0.8}\text{N}_{15.2}$ を得るべく以下の合成を行った。

高純度アルコキシシランからゾルゲル法で合成して得た平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の球状の非晶質二酸化ケイ素粉末を、CaとAlを含む水溶液中に添加して、攪拌混合しながらクエン酸を添加した。

この操作により、二酸化ケイ素表面にCaとAlのクエン酸塩を吸着させた後に、攪拌しながら加熱して水分を除去して乾燥させた。その後、空气中で 700°C に加熱してクエン酸塩を酸化物に変換した。得られた仮焼物をメノウ乳鉢でほぐして粉末状の前駆体化合物を得た。前駆体の組成（単位モル%）は、 $6.9\%\text{CaO}-10.34\%\text{Al}_2\text{O}_3-82.76\%\text{SiO}_2$ である。

前駆体を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した結果、図1に示すように球状の二酸化ケイ素だけが観察され、CaOと Al_2O_3 は凝集することなく二酸化ケイ素の表面に層状の微細な粉末として吸着していることが確認された。

次に、この前駆体化合物約 0.5g をアルミナボートに入れて、内径 24mm のアルミナ炉心管中に置いて、炉心管の外部に発熱体を有する管状炉にセットした。

炉心管の一端よりアンモニアガスを流量 $325\text{ml}/\text{分}$ で導入し、 $500^\circ\text{C}/\text{時}$ の速度で 700°C まで昇温した。この温度よりアンモニアガス流量を $1300\text{ml}/\text{分}$ に設定すると同時にメタンガスを流量 $19.5\text{ml}/\text{分}$ で炉内に導入し、引き続き 1500°C まで $200^\circ\text{C}/\text{時}$ の速度で昇温した。

該温度で2時間保持したのち、メタンガスの供給を停止し、アンモニア気流中で室温まで冷却した。

得られた合成物は前駆体の形態を保っており、メノウ乳鉢で簡単にほぐすことができた。

得られた粉末のX線回折パターン（図2）を調べた結果、 α -サイアロン、 β -サイアロン（第2相）、窒化アルミニウム（第3相）の混合物であり、リートベルト解析の結果によれば α -サイアロンの含有量は86重量%であった。

この粉末をSEMで観察したところ図3に示すように微細で均一な形態が観察された。また粒度分布を測定したところ平均粒径は $1.8\mu\text{m}$ であった。

実施例2；

$m=1.8$ 、 $n=0.9$ で表されるY添加 α -サイアロン組成式 $\text{Y}_{0.6}\text{Si}_{9.3}\text{Al}_{2.7}\text{O}_{0.9}\text{N}_{15.1}$ を得るべく以下の合成を行った。

高純度アルコキシシランからゾルゲル法で合成して得た平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の球状の非晶質二酸化ケイ素粉末を、YとAlを含む水溶液中に添加して、攪拌混合しながらクエン酸を添加した。

この操作により、二酸化ケイ素表面にYとAlのクエン酸塩を吸着させた後に、攪拌しながら加熱して水分を除去して乾燥させた。

その後、空气中で 700°C に加熱してクエン酸塩を酸化物に変換した。得られた仮焼物をメノウ乳鉢でほぐして粉末状の前駆体化合物を得た。前駆体の組成（単位モル%）は、 $2.74\%\text{Y}_2\text{O}_3-12.33\%\text{Al}_2\text{O}_3-84.93\%\text{SiO}_2$ であった。

前駆体を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、球状の二酸化ケイ素だけが観察され、 Y_2O_3 と Al_2O_3 は凝集することなく二酸化ケイ素の表面に微細な膜状として吸着していることが確認された。

次に、この前駆体化合物約 0.5g をアルミナボートに入れて、内径 24mm のアルミナ炉心管中に置いて、炉心管の外部に発熱体を有する管状炉にセッ

トした。炉心管の一端よりアンモニアガスを流量325 ml /分で導入し、500℃ /時の速度で700℃まで昇温した。

この温度からアンモニアガス流量を1300 ml /分に設定すると同時にメタンガスを流量19.5 ml /分で炉内に導入し、引き続き1500℃まで200℃ /時の速度で昇温した。

該温度で1時間保持したのち、メタンガスの供給を停止し、アンモニア気流中で室温まで冷却した。

次に、得られた粉末を窒化ホウ素製のつぼに再充填し、つぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。

焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.5 MPaとし、毎時500℃で1700℃まで昇温し、当温度で4時間保持した。

得られた合成物は前駆体の形態を保っており、メノウ乳鉢で簡単にほぐすことができた。

得られた粉末のX線回折パターンを調べた結果、 α -サイアロン、 β -サイアロン、窒化アルミニウムの混合物であり、 α -サイアロンの含有量は95重量%であった。

この粉末をSEMで観察したところ微細で均一な形態が観察された。また粒度分布を測定したところ平均粒径は4.3 μ mであった。

実施例3；

CaとEuを添加した組成式 $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.375}\text{N}_{14.625}$ を得るべく以下の合成を行った。

高純度アルコキシシランからゾルゲル法で合成して得た平均粒径0.3 μ mの球状の非晶質二酸化ケイ素粉末を、Ca、EuおよびAlを含む水溶液中に添加して、攪拌混合しながらクエン酸を添加した。

この操作により、二酸化ケイ素表面にCa、EuおよびAlのクエン酸塩を吸着させた後に、攪拌しながら加熱して水分を除去して乾燥させた。その後、空气中で700℃に加熱してクエン酸塩を酸化物に変換した。

得られた仮焼物をメノウ乳鉢でほぐして粉末状の前駆体化合物を得た。前駆体の組成（単位モル%）は、6.7%CaO-1.12%Eu₂O₃-15.08%Al₂O₃-77.09%SiO₂であった。

次に、この前駆体化合物約0.5gをアルミナボートに入れて、内径24mmのアルミナ炉心管中に置いて、炉心管の外部に発熱体を有する管状炉にセットした。

炉心管の一端よりアンモニアガスを流量325ml/分で導入し、500℃/時の速度で700℃まで昇温した。この温度よりアンモニアガス流量を1300ml/分に設定すると同時にメタンガスを流量19.5ml/分で炉内に導入し、引き続き1350℃まで300℃/時の速度で昇温した。当温度で2時間保持したのち、メタンガスの供給を停止し、アンモニア気流中で室温まで冷却した。

次に、得られた粉末を窒化ホウ素製るつぼに再充填し、るつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.5MPaとし、毎時500℃で1550℃まで昇温し、当温度で8時間保持した。

得られた合成物は前駆体の形態を保っており、メノウ乳鉢で簡単にほぐすことができた。粉末X線回折パターンのリートベルト解析の結果によればαサイアロンの含有量は82重量%であった。

この粉末をSEMで観察したところ微細であった。また粒度分布を測定したところ平均粒径は3.6μmであった。

得られたαサイアロンの蛍光測定結果は図4のとおりであり、200nmから500nmの紫外線および可視光で励起されて590nmの黄色の光を発光する蛍光特性を有することが確認された。

なお、最も効率よく励起される波長は450nmである。このような蛍光体は、特許文献1に記載の蛍光体であり、本発明の手法によれば、Euを付活した α サイアロン蛍光体の微細な粉末を製造することができる。

実施例4；

CaとEuを添加した組成式 $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.375}\text{N}_{14.625}$ を得るべく以下の合成を行った。

平均粒径0.5 μm 、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末を、Ca、EuおよびAlを含む水溶液中に添加して、攪拌混合しながらクエン酸を添加した。この操作により、窒化ケイ素表面にCa、EuおよびAlのクエン酸塩を吸着させた後に、攪拌しながら加熱して水分を除去して乾燥させた。その後、空气中で700 $^{\circ}\text{C}$ に加熱してクエン酸塩を酸化物に変換した。

得られた仮焼物をメノウ乳鉢でほぐして粉末状の前駆体化合物を得た。前駆体の組成(単位モル%)は、13.79%CaO-2.3%Eu₂O₃-31.03%Al₂O₃-52.87%Si₃N₄であった。

次に、この前駆体化合物約0.5gをアルミナボートに入れて、内径24mmのアルミナ炉心管中に置いて、炉心管の外部に発熱体を有する管状炉にセットした。炉心管の一端よりアンモニアガスを流量325ml/分で導入し、500 $^{\circ}\text{C}$ /時の速度で700 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。

この温度よりアンモニアガス流量を1300ml/分に設定すると同時にメタンガスを流量19.5ml/分で炉内に導入し、引き続き1300 $^{\circ}\text{C}$ まで300 $^{\circ}\text{C}$ /時の速度で昇温した。当温度で2時間保持したのち、メタンガスの供給を停止し、アンモニア気流中で室温まで冷却した。

次に、得られた粉末を窒化ホウ素製のつぼに再充填し、つぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800 $^{\circ}\text{C}$ まで毎時500 $^{\circ}\text{C}$ の速度で加熱し、800 $^{\circ}\text{C}$ で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.5MPaとし、毎時500 $^{\circ}\text{C}$ で1700 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、当温度で4時間保持した。

得られた合成物は前駆体の形態を保っており、メノウ乳鉢で簡単にほぐすこ

とができた。粉末X線回折パターンのリートベルト解析の結果によれば α サイアロンの含有量は90重量%であった。

この粉末をSEMで観察したところ微細であった。また粒度分布を測定したところ平均粒径は3.3 μ mであった。

得られた α サイアロンの蛍光測定結果は図5のとおりであり、200nmから500nmの紫外線および可視光で励起されて600nmのオレンジ色の光を発光する蛍光特性を有することが確認された。

なお、最も効率よく励起される波長は410nmである。このような蛍光体は、特許文献1に記載の蛍光体であり、本発明の手法によれば、Euを付活した α サイアロン蛍光体の微細な粉末を製造することができる。

実施例5～11；

実施例1と同じ前駆体化合物を用いて各条件で還元窒化反応処理を行ったところ、表1に示す粉末が得られた。

表1；

	合成温度 (°C)	保持時間 (時間)	昇温速度 (°C/時間)	窒化反応率 (%)	主構成相
実施例5	1500	2.0	500	100	α -サイアロン、 β -サイアロン(33%)
実施例6	1500	2.0	750	100	α -サイアロン、 β -サイアロン(46%)
実施例7	1500	2.0	300	100	α -サイアロン、 β -サイアロン(30%)
実施例8	1400	2.0	200	97	α -サイアロン
実施例9	1425	4.0	200	99	α -サイアロン
実施例10	1450	1.0	200	98	α -サイアロン
実施例11	1500	0.5	200	100	α -サイアロン

産業上の利用可能性

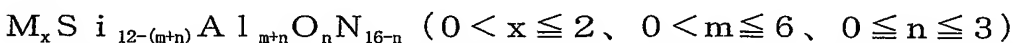
本発明の製造方法により得られるサイアロン蛍光体は、従来のサイアロン粉末より微細で高純度であり、蛍光体として適している。このような微細な蛍光体粉末は、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどにおいて好適であり、この種分野における材料設計において、新規性のある有用な材料を提供した意義は大きいし、産業の発展に大いに寄与することが期待される。

請 求 の 範 囲

1. M、Si、Al、Oの元素（ただし、MはLi、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の混合物）を少なくとも含む前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることを特徴とする酸窒化物粉末の製造方法。

2. 前駆体化合物中に窒素（N）を含むことを特徴とする請求項1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

3. 請求項1項または2項に記載の前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることにより、



で表される α サイアロンを生成させることを特徴とする酸窒化物粉末の製造方法。

4. 前駆体化合物が、加熱により二酸化ケイ素、酸窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素となる化合物（化合物SiX）と、加熱によりMの酸化物、酸窒化物あるいは窒化物となる化合物（化合物MX）と、加熱により酸化アルミニウム、酸窒化アルミニウムあるいは窒化アルミニウムとなる化合物（化合物AlX）の混合物であることを特徴とする請求項1項ないし3項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

5. SiXが二酸化ケイ素（SiO₂）、酸窒化ケイ素（Si₂N₂O）、窒化ケイ素（Si₃N₄）から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項4項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

6. MXが、Mの酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項4項ないし5項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

7. AlXが、アルミニウムの酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項4項ないし6項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

8. MX粒子およびAlX粒子の平均粒径がSiX粒子の平均粒径より小さいことを特徴とする請求項4項ないし7項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

9. SiXの平均粒径が2 μ m以下であることを特徴とする請求項4項ないし7項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

10. MXおよびAlXがSiXの表面に付着してなることを特徴とする請求項4項ないし9項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

11. 前駆体化合物が、MXとAlXとを溶剤に溶解させた溶液中にSiX粒子を分散させた後に、乾燥、脱溶剤して得られる、SiX粒子表面にMとAlの化合物が付着した形態の混合物であることを特徴とする請求項4項ないし10項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

12. 前駆体化合物が、MXとAlXとを溶解させた水溶液にSiXを分散させた後にクエン酸を加え、乾燥、脱水して得られる、複合クエン酸塩であることを特徴とする請求項4項から11項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

13. 前駆体化合物が、MXとAlXとを溶解させた水溶液にSiXを分散させた後にクエン酸を加え、乾燥、脱水して得られる、複合クエン酸塩に加熱処理を施してクエン酸を分解除去した化合物であることを特徴とする請求項4項から12項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

14. 還元窒化雰囲気になくともアンモニアガスを含むことを特徴とする請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

15. 還元窒化雰囲気がアンモニアと炭化水素ガスの混合ガス雰囲気であることを特徴とする請求項1項ないし14項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

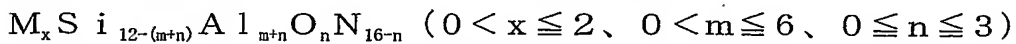
16. 炭化水素ガスがメタンまたはプロパンガスであることを特徴とする請求項15項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

17. Mが少なくともCaを含むことを特徴とする請求項1項ないし16項

のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

18. Mが少なくともEuを含むことを特徴とする請求項1項ないし17項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

19. 前駆体化合物に、カルシウム、カリウム、アルミニウムから選ばれる元素のフッ化物、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩の1種または2種以上の反応促進剤を添加した後に還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることにより、



で表される α サイアロンを生成させることを特徴とする請求項1項ないし18項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

20. 請求項1項ないし19項のいずれか1項に記載方法により製造された $Ca_{x1} Eu_{x2} Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$ の組成で示される α サイアロン粉末であり、

$$0.4 \leq x1 \leq 1.5$$

$$0.01 \leq x2 \leq 0.4$$

$$0.8 \leq m \leq 3$$

$$0 \leq n \leq 2$$

の条件を全て満たすことを特徴とする酸窒化物粉末。

Fig. 1

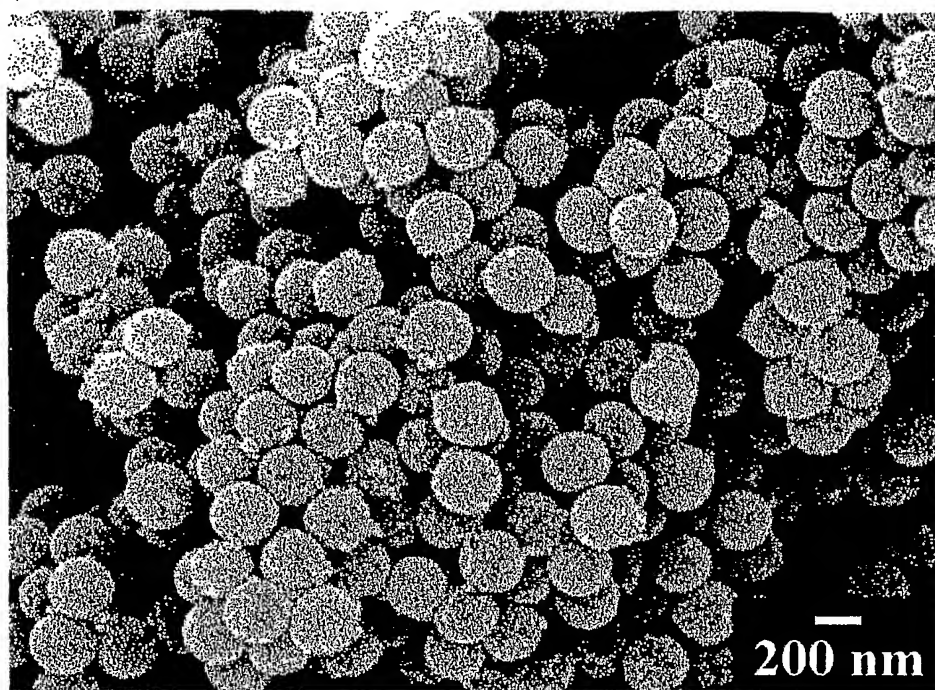


Fig. 2

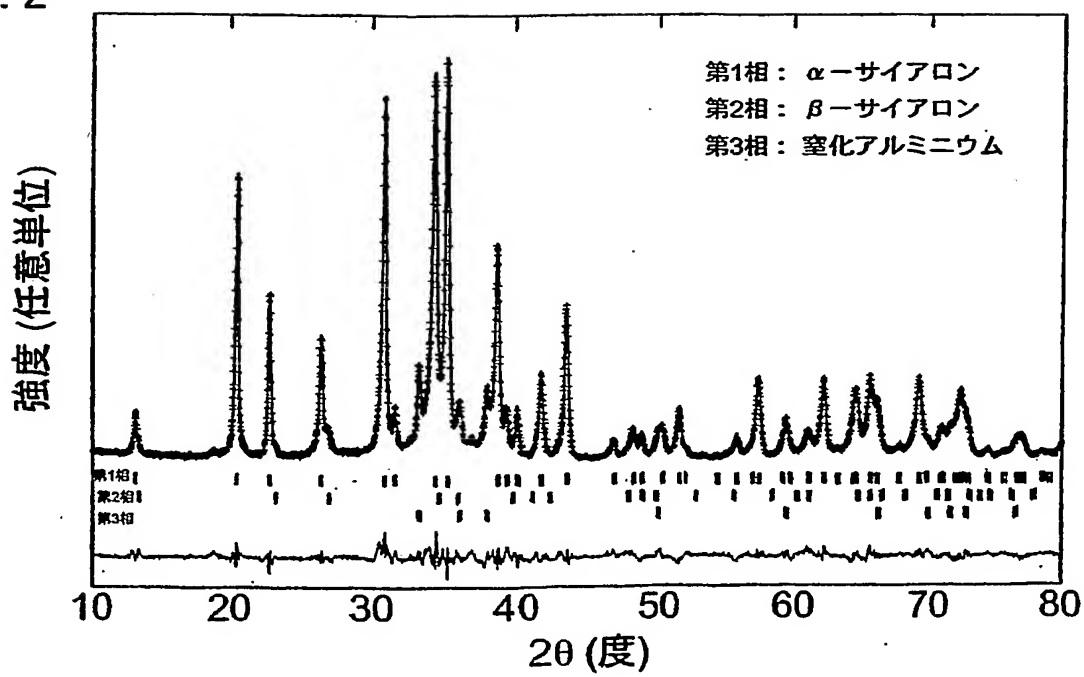


Fig. 3

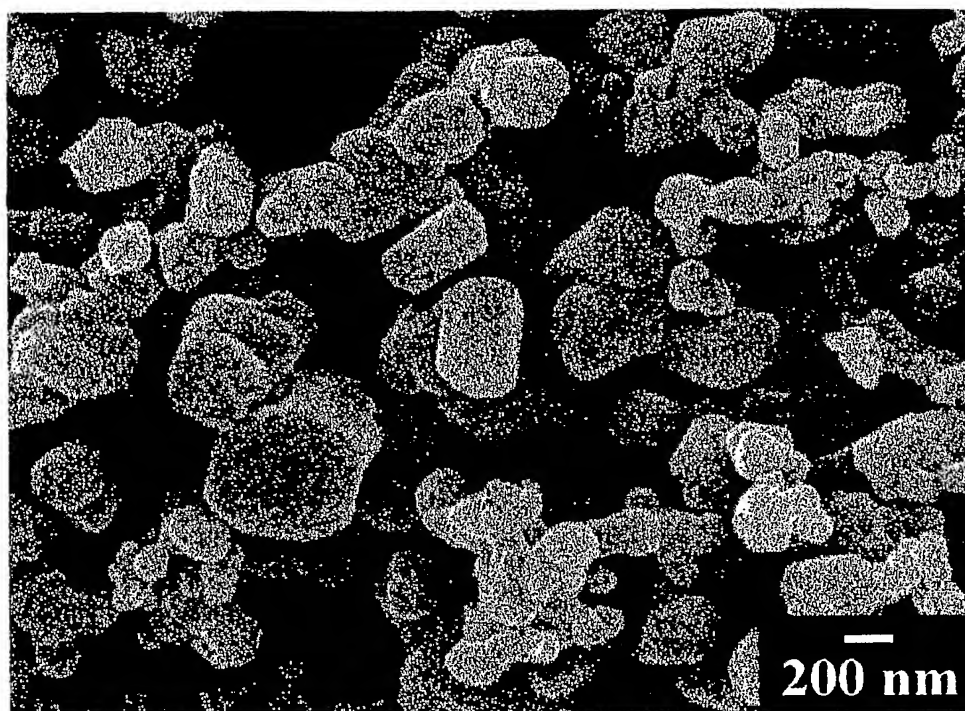


Fig. 4

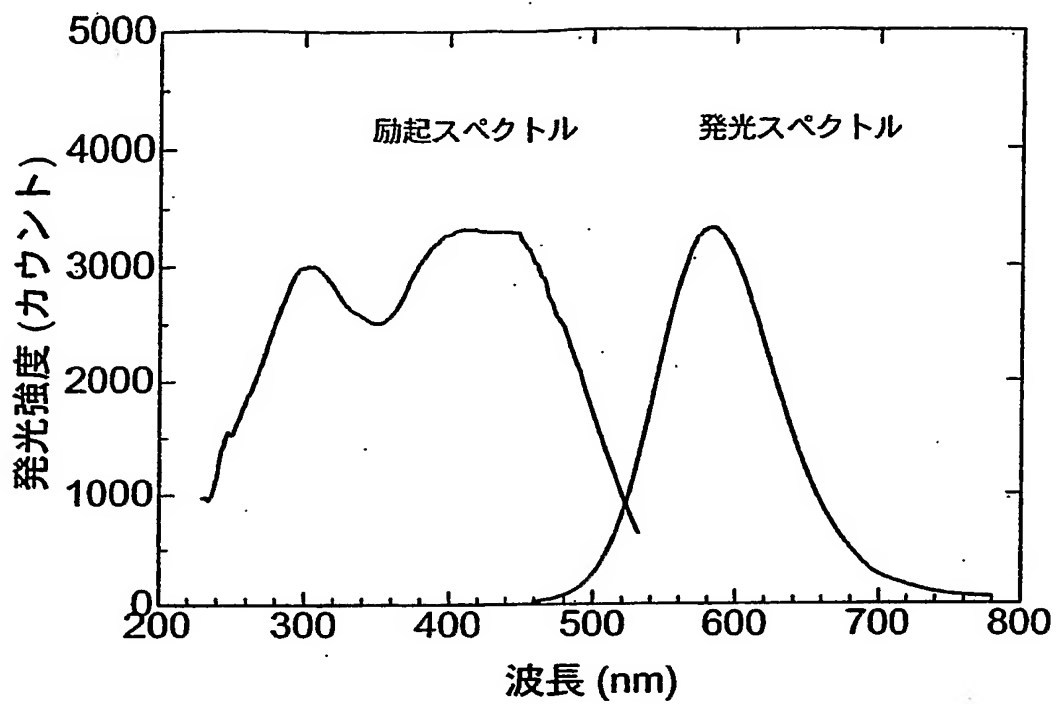
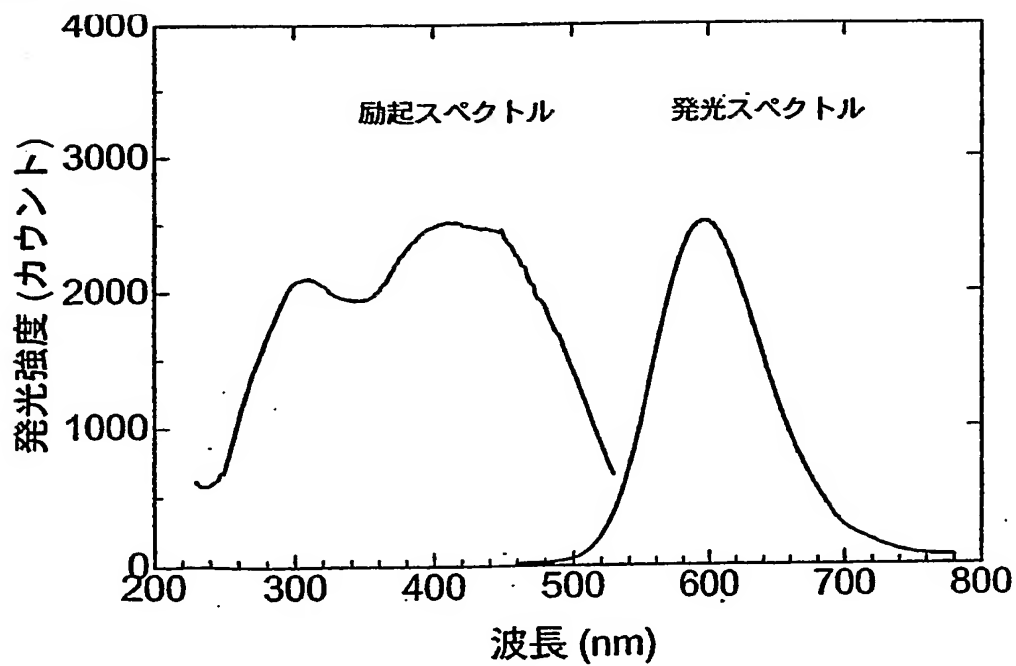


Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B21/082, C04B35/599//C09K11/08, 11/59, 11/64, 11/79, 11/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B21/082, C04B35/599//C09K11/08, 11/59, 11/64, 11/79, 11/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J.W.H.van Krevel, et al., Luminescence Properties of Terbium-, Cerium-, or Europium-Doped α -Sialon Materials, Journal of Solid State Chemistry, Vol.165, No.1, 2002, abstract, experimental, table 1	20
X A	JP 2001-026407 A (Fine Seramics Gijutsu Kenkyu Kumiai), 30 January, 2001 (30.01.01), Claims; Par. Nos. [0008] to [0010]; examples (Family: none)	1,3,17,18 2,4-16,19,20
X A	JP 62-223009 A (Ube Industries, Ltd.), 01 October, 1987 (01.10.87), Claims; page 2, upper right column, line 14 to page 4, upper left column, line 20; examples & EP 238338 A & US 4845059 A	1-3,14,17,18 4-13,15,16, 19,20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July, 2005 (15.07.05)

Date of mailing of the international search report

02 August, 2005 (02.08.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B21/082, C04B35/599 // C09K11/08, 11/59, 11/64, 11/79, 11/80

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B21/082, C04B35/599 // C09K11/08, 11/59, 11/64, 11/79, 11/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J. W. H. van Krevel, et al, Luminescence Properties of Terbium-, Cerium-, or Europium-Doped α -Sialon Materials, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 165, No. 1, 2002, ABSTRACT, EXPERIMENTAL, TABLE 1	20
X A	JP 2001-026407 A (ファインセラミックス技術研究組合) 2001. 01. 30, 特許請求の範囲, 【0008】 - 【0010】, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 17, 18 2, 4-16, 19, 20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 07. 2005

国際調査報告の発送日

02. 8. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 62-223009 A (宇部興産株式会社) 1987.10.01, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第14行-第4頁左上欄第20行, 実施例 & EP 238338 A & US 4845059 A	1-3, 14, 17, 18 4-13, 15, 16, 19, 20